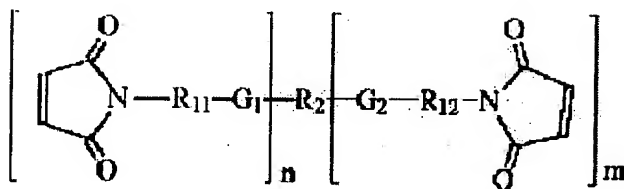


# HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE FOR HARDENING ACTIVE ENERGY LINE AND ITS MANUFACTURE

**Patent number:** JP2000306605  
**Publication date:** 2000-11-02  
**Inventor:** YONEHARA YOSHITOMO; MARUYAMA KAZUNORI;  
 SAKURAI MIYA; TAKAHASHI KATSUJI  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
 - international: H01M10/40; C08F2/44; C08F2/48; C08F22/40;  
 C08F290/06; C08G65/329; C08L71/00; H01B1/06;  
 H01G9/035; H01G9/00; H01L31/04; H01M6/18;  
 H01M6/22; H01M14/00  
 - european:  
**Application number:** JP19990114768 19990422  
**Priority number(s):** JP19990114768 19990422

## Abstract of JP2000306605

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid electrolyte forming material which dispenses with using a photopolymerization agent, which hardens at practical light strength and light radiation amount and is liquid at ordinary temperature and provide such a hardening method by providing a (poly) alkylene glycol derivative with at least one maleimide group in its electrolyte and a molecule. **SOLUTION:** This is a compound represented by a formula, In the formula, m and n are respectively independently integers of 0-6, and m+n is an integer of 1-6. R<sub>11</sub> and R<sub>12</sub> are respectively independently hydrocarbon linkages containing an aliphatic group and/or an aromatic group. G<sub>1</sub> and G<sub>2</sub> are respectively independently ether linkage, ester linkage, urethane linkage, or carbonate linkage. R<sub>2</sub> is an ether linkage chain or a (poly)ether residue with 44-10000 average molecular weight where straight chain or branch alkylene groups are coupled by the ether linkage. It is preferable that (poly) alkylene glycol derivative has two or more polymeric functional groups in molecule, and at least one of the polymeric functional groups is a maleimide group.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-306605  
(P2000-306605A)

(43) 公開日 平成12年11月2日 (2000.11.2)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号 | F I           | テ-マ-コ-ト <sup>*</sup> (参考) |
|--------------------------------------|------|---------------|---------------------------|
| H 0 1 M 10/40                        |      | H 0 1 M 10/40 | B 4 J 0 0 2               |
| C 0 8 F 2/44                         |      | C 0 8 F 2/44  | A 4 J 0 0 5               |
|                                      |      |               | B 4 J 0 1 1               |
| 2/48                                 |      | 2/48          | 4 J 0 2 7                 |
| 22/40                                |      | 22/40         | 4 J 1 0 0                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く |      |               |                           |

(21) 出願番号 特願平11-114768

(22) 出願日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(72) 発明者 丸山 和則

千葉県千葉市中央区千葉寺町869-3-605

(72) 発明者 桜井 美弥

千葉県佐倉市六崎1029-31-C-202

(72) 発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性高分子固体電解質およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化する常温で液体の活性エネルギー線硬化性固体電解質形成材料及び活性エネルギー線硬化方法を提供すること。

【解決手段】 (1) 電解質及び(2) 分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体を含有する高分子固体電解質形成材料。該高分子固体電解質形成材料の硬化物からなる高分子固体電解質。該高分子固体電解質形成材料に、光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって該高分子固体電解質形成材料を重合させる高分子固体電解質形成材料の硬化方法。

## 【特許請求の範囲】

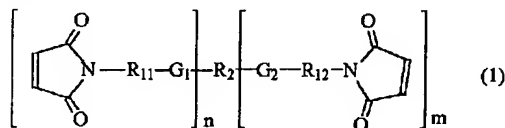
【請求項1】 (1)電解質及び(2)分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体を含有することを特徴とする高分子固体電解質形成材料。

【請求項2】 さらに、分子中に2以上の重合性官能基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体であって、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である(ポリ)アルキレングリコール誘導体を含有する請求項1記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項3】 (1)分子中に1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体、及び(2)分子中に2以上の重合性官能基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体であって、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である(ポリ)アルキレングリコール誘導体、を含有する請求項1記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項4】 分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体が、一般式(1)

【化1】



(式中、m及びnは、各々独立した0～6の整数を表わすが、m+nは1～6の整数を表わす。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、脂肪族基及び／又は芳香族基を含有する炭化水素結合を表わす。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を表わす。R<sub>2</sub>は、直鎖または分岐アルキレン基がエーテル結合で結ばれた平均分子量44～10,000の(ポリ)エーテル連鎖鎖又は(ポリ)エーテル残基を表わす。)で表わされる化合物である請求項1ないし3項のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項5】 さらに、マレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体以外の化合物であって、マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項6】 マレイミド基と共重合性を有する化合物が①(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及び②(ポリ)アルキレングリコール鎖を有するビニルエーテル化合物である群から選ばれる1種以上の化合物である請求項5記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項7】 電解質がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩から選ばれ

る少なくとも1種の電解質を含有する請求項1～6のいずれか1項記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項8】 非水有機溶媒を含有する請求項1～7のいずれか1項記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項9】 非水有機溶媒が炭酸エステル、ラクトン及びエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の非水溶媒である請求項8記載の高分子固体電解質形成材料。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料の硬化物からなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項11】 請求項1～9のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料に、光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって該高分子固体電解質形成材料を重合させることを特徴とする高分子固体電解質形成材料の硬化方法。

【請求項12】 活性エネルギー線が紫外線である請求項11記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池、リチウム金属電池、電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック素子、太陽電池等に有用な高分子固体電解質やゲル状高分子固体電解質に関し、更に詳しくは、光重合開始剤の不存在下で実用的な照射量の紫外線によって硬化する特定のマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性高分子固体電解質形成材料、該活性エネルギー線硬化性高分子固体電解質形成材料からなる高分子固体電解質及び該活性エネルギー線硬化性高分子固体電解質形成材料の硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ、湿式太陽電池などの電気化学素子には液体の電解質が用いられてきた。しかしながら、液体の電解質には、液漏れが発生し、長期間の信頼性に欠ける、という問題点がある。また、ダウンサイジングなどの要求から全固体化が検討され、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン導電体として固体電解質が注目され、全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサーへの応用が盛んに試みられている(特開昭55-98480号公報など)。

【0003】一方、特開昭55-35420号公報などには、イオン導電性の向上を目的として、電解質溶液を高分子マトリックスに閉じ込めたゲル状高分子固体電解質が提案されている。これらの作製方法として、特開昭63-94501号公報、特開昭63-94563号公報、特開平5-109310号公報などには、高分子に電解質を混合溶解する方法、ラジカル重合性開始剤を含有する重合性モノマー、オリゴマーに電解質又は電解質溶液を加えて熱重合する方法、光ラジカル重合開始剤を

含有する重合性モノマー、オリゴマーに電解質又は電解質溶液を加えて紫外線重合する方法などが開示されている。

【0004】しかしながら、高分子固体電解質には重合開始剤に起因して充放電を繰り返すと充放電容量が急激に低下するなどの問題点を有しており、これらの問題の解決の手段として、特開平10-158418号公報には、加熱処理又は超音波処理によって残存する重合開始剤を除去する方法が開示されている。しかし、本方法は、一旦重合して得た高分子固体電解質を超音波洗浄又は100～300℃の温度で加熱処理するもので、生産性が悪いという問題点を有している。

【0005】また、ゲル状高分子固体電解質を形成する場合、一般に、重合性組成物、電解質溶液、及び、熱又は光重合開始剤を含有する組成物を熱又は活性エネルギー線で重合して架橋ネットワークを形成し、ゲル状高分子固体電解質（特開平10-251318号公報など）とし、これを2種の電極で挟持する又は一方の電極上に形成して電池を構築する方法が一般的であり、熱又は活性エネルギー線により重合して架橋ネットワークを形成した後、特開平10-158418号公報に開示された方法により残存する重合開始剤を除去する工程を挿入することは困難である。

【0006】一方、高分子固体電解質の形成方法として、重合開始剤を用いない方法として、特開平5-290885号公報、特開平5-326019号公報、特開平9-17449号公報、特開平9-17450号公報、特開平10-112321号公報などには、電子線の照射によって、重合、架橋することによって電解質を形成する方法が、開示されている。電子線照射によれば熱又は光開始剤を用いずとも、高分子固体電解質形成材料の重合及び架橋を行うことができ、開始剤に起因する上記欠点を解決できるものの、電子線を使用する場合、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という問題点を抱えている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来既知の熱又は光ラジカル開始剤を含有する重合性モノマーやオリゴマーに電解質又は電解質溶液を加えて熱重合又は紫外線重合により固体電解質を得る特開昭55-35420号公報、特開昭63-94501号公報、特開昭63-94563号公報、特開平5-109310号公報などの方法においては、重合開始剤等に起因して充放電の繰り返し時に充放電容量が急激に低下する、という問題点があった。

【0008】また、特開平10-158418号公報に開示された、重合後に加熱処理又は超音波処理を行うことで残存する重合開始剤を除去する方法では生産性が悪い、又は、ゲル状高分子固体電解質には適用が困難である、という問題点を有している。

【0009】一方、重合開始剤を用いない高分子固体電解質の形成方法として、特開平5-290885号公報、特開平5-326019号公報、特開平9-17449号公報、特開平9-17450号公報、特開平10-112321号公報などには、電子線の照射によって重合、架橋する方法が提案されているが、開始剤に起因する上記欠点を解決できるものの、電子線を使用する場合、製造条件の制約や作業上の安全性の確保という新たな問題を抱えている。

【0010】本発明が解決しようとする課題は、硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化する常温で液体の活性エネルギー線硬化性固体電解質形成材料及び活性エネルギー線硬化方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、欧州公開特許第878,482号公報において、特定構造のマレイミド誘導体が、汎用の光開始剤を用いなくとも、①実用的な光強度の紫外線を照射することにより重合すること、②（メタ）アクリレートやビニルエーテルと共重合すること、を開示した。

【0012】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のマレイミド誘導体-（ポリ）オキシシアルキレン結合を有するマレイミド誘導体を用いることにより、充放電特性が汎用の光開始剤を用いて重合して得た固体電解質系に比べて優れた実用化レベルのイオン電導度を示す固体電解質を形成できること、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(I) (1)電解質及び(2)分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する（ポリ）アルキレングリコール誘導体を含有することを特徴とする高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0014】また、本発明は上記課題を解決するために、(II) 分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する（ポリ）アルキレングリコール誘導体が、分子中に2以上の重合性官能基を有する（ポリ）アルキレングリコール誘導体であって、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である（ポリ）アルキレングリコール誘導体を含有する前記(I)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

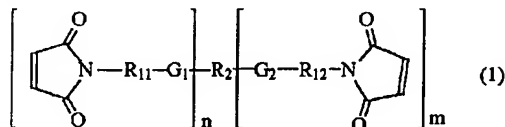
【0015】また、本発明は上記課題を解決するために、(III) (1)電解質、(2)分子中に1つのマレイミド基を有する（ポリ）アルキレングリコール誘導体、及び(3)分子中に2以上の重合性官能基を有する（ポリ）アルキレングリコール誘導体であって、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である（ポリ）アルキレングリコール誘導体、を含有する前記(I)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0016】また、本発明は上記課題を解決するため

に、(IV) 分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体が、一般式(1)

【0017】

【化2】



【0018】(式中、m及びnは、各々独立した0～6の整数を表わすが、m+nは1～6の整数を表わす。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、脂肪族基及び／又は芳香族基を含有する炭化水素結合を表わす。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を表わす。R<sub>2</sub>は、直鎖または分岐アルキレン基がエーテル結合で結ばれた平均分子量44～10,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基を表わす。)で表わされる化合物である前記(I)、(II)又は(III)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0019】また、本発明は上記課題を解決するために、(V) マレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体以外の化合物であって、マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有する前記(I)、(II)又は(III)又は(IV)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0020】また、本発明は上記課題を解決するために、(VI) マレイミド基と共重合性を有する化合物が①(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル及び②(ポリ)アルキレングリコール鎖を有するビニルエーテル化合物である群から選ばれる1種以上の化合物である前記(V)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0021】また、本発明は上記課題を解決するために、(VII) 電解質がアルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩から選ばれる少なくとも1種の電解質を含有する前記(I)～(VI)項のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0022】また、本発明は上記課題を解決するために、(VIII) 非水有機溶媒を含有することを前記(I)～(VII)項のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0023】また、本発明は上記課題を解決するために、(IX) 非水有機溶媒が炭酸エステル、ラクトン及びエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種の非水溶媒である前記(VIII)項に記載の高分子固体電解質形成材料を提供する。

【0024】さらに、本発明は上記課題を解決するため

に、(X) 前記(I)～(IX)項のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料の硬化物からなる高分子固体電解質を提供する。

【0025】さらにまた、本発明は上記課題を解決するために、(XI) 前記(I)～(IX)項のいずれか1項に記載の高分子固体電解質形成材料に、光重合開始剤の不存在下に活性エネルギー線を照射することによって該高分子固体電解質形成材料を重合させる高分子固体電解質形成材料の硬化方法を提供する。

【0026】さらにまた、本発明は上記課題を解決するために、(XII) 活性エネルギー線が紫外線である前記(XI)項に記載の硬化方法を提供する。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の高分子固体電解質形成材料に使用する分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体は、分子中に炭素原子数1～6の直鎖アルキレン基及び／又は分岐アルキレン基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を含有する化合物と少なくとも一つのマレイミド基を有する化合物が化学結合したものを指す。そのような誘導体の中でも、分子中に2以上の重合性官能基を有し、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である(ポリ)アルキレングリコール誘導体が好ましく、特に、上記一般式(1)で表わされるマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体が好ましい。

【0028】分子中に2以上の重合性官能基を有し、重合性官能基の少なくとも1つがマレイミド基である(ポリ)アルキレングリコール誘導体におけるマレイミド基以外の重合性官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルエーテル基、などが挙げられる。

【0029】分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体として好ましく用いられる上記一般式(1)で表わされる化合物において、m及びnが、各々独立した0～6の整数を表わすが、m+nは1～6の整数である。また、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、脂肪族基及び／又は芳香族基を有する炭化水素結合を表わすが、特に脂肪族基であることが好ましい。ここで脂肪族基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、分岐エーテル基などを有していてもよい。

【0030】そのようなR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテ

トラメチレン基、1-メチル-ペンタメチレン基、2-メチル-ペンタメチレン基、3-メチル-ペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2, 2-ジフェニル-トリメチレン基、1-フェニル-エチレン基、1-フェニル-テトラエチレン基、2-フェニル-テトラエチレン基の如き主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシル-エチレン基、1-シクロヘキシル-テトラエチレン基、2-シクロヘキシル-テトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキル-アルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0031】また、一般式(1)で表わされる化合物において、 $G_1$ 及び $G_2$ は各々独立してエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を表わす。 $R_2$ は、直鎖または分岐アルキレン基がエーテル結合で結ばれた平均分子量44~10,000の(ポリ)エーテル連結鎖又は(ポリ)エーテル残基を表わす。

【0032】そのような $R_2$ としては、例えば、(a)炭素原子数1~6の直鎖アルキレン基及び/又は分岐アルキレン基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量44~10,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖；(b)炭素原子数1~6の直鎖アルキレン基及び/又は分岐アルキレン基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量44~10,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールが2~6分岐のエーテル基で連結された連結鎖；

(c)炭素原子数1~6の直鎖アルキレン基及び/又は分岐アルキレン基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量44~10,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールが2~6分岐のエステル結合で連結された連結鎖、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、2-メチル-1, 3-ジオール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類、これらのモノアルキルエーテル類、及びモノカルボン酸エステル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類、これらのモノアルキルエーテル類、及びモノカルボン酸エステル類、などが挙げられ

る。

【0034】上記の連結鎖(b)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールが2~6分岐のエーテル基で連結された連結鎖としては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、などが挙げられる。

【0035】さらに、上記の連結鎖(a)又は(b)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

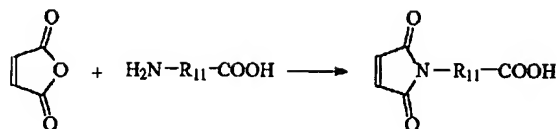
【0036】上記の連結鎖(c)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールが2~6分岐のエステル結合で連結された連結鎖としては、例えば、(1)コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸の如きポリカルボン酸と、(2)上記(a)又は(b)で示した(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのエステル化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】本発明の高分子固体電解質形成材料に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体は、例えば、(d)カルボキシル基を有するマレイミド化合物(d-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(d-2)とから、あるいは(e)ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(e-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(e-2)とから、公知の技術を用いて合成することができる。

【0038】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(d-1)は、例えば、反応式

【0039】

【化3】

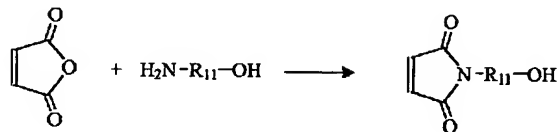
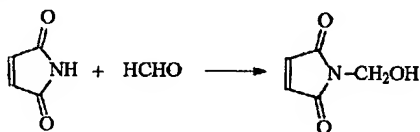


【0040】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術（例えば、欧州公開特許第878、482号公報）などを用いて合成することができる。

【0041】また、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物（e-1）は、例えば、反応式

【0042】

【化4】



【0045】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術（例えば、欧州公開特許第878、482号公報）などを用いて合成することができる。

【0046】上記反応で用いられる1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、フェニルアラニン、ホモフェニルアラニン、α-メチルフェニルアラニン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、2-アミノノナン酸、4-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、10-アミノカプリン酸、2-アミノウンデカン酸、10-アミノウンデカン酸、11-アミノウンデカン酸、2-アミノラウリン酸、11-アミノラウリン酸、12-アミノラウリン酸、2-アミノトリデカン酸、13-アミノトリデカン酸、2-アミノミスチン酸、14-アミノミスチン酸、2-アミノペンタデカン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸、2-アミノヘプタデカン酸、17-アミノヘプタデカン酸、2-アミノステアリン酸、18-アミノステアリン酸、2-アミノエイコサノン酸、20-アミノエイコサノン酸、アミノシク

【0043】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0044】

【化5】

ロヘキサンカルボン酸、アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-3-アプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノカルボン酸であれば、いずれも使用できる。また、ピロリドン、δ-バレロラクタム、ε-カプロラクタムの如きラクタム類を使用することもできる。

【0047】上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、（1-アミノシクロペンタン）メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-（2-アミノエトキシ）エタノール、N-（2-アミノエチル）エタノールアミン、4-アミノ-1-ピペラジンエタノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、アミノトリメチルシクロヘキサノール、などが挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

【0048】カルボキシル基と反応する化合物（d-



2) としては、例えば、直鎖アルキレン基及び／又は分枝アルキレン基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量44~10,000の1~6官能のポリオール又はポリエポキシドなどが挙げられる。

【0049】ヒドロキシル基と反応する化合物(e-2)としては、例えば、直鎖アルキレン基及び／又は分枝アルキレン基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰返し単位を有する平均分子量44~10,000の1~6官能のポリオール又はポリエポキシドで、これらの末端が水酸基、カルボキシル基、エステル基、イソシアナート基、カーボネート基、又は、ハロゲン原子などである化合物などが挙げられる。

【0050】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(d-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(d-2)の一つであるポリオールとの反応は、特に限定されないが、公知の技術(例えば、欧州公開特許第878,482号公報)を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0051】カルボキシル基を有するマレイミド化合物(d-1)と、カルボキシル基と反応する化合物(d-2)の一つであるポリエポキシドとの反応は、特に限定されないが、公知の技術(例えば、欧州公開特許第878,482号公報)を用いて、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0052】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物(e-1)と、ヒドロキシル基と反応する化合物(e-2)との反応は、特に限定されないが、公知の技術(例えば、欧州公開特許第878,482号公報)を用いて、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0053】カルボキシル基と反応する化合物(d-2)として使用するポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラク

トン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；

【0054】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、一分子中に1~6個の水酸基を有する(ポリ)エーテル(ポリ)オールであれば、いずれも使用することができる。

【0055】カルボキシル基と反応する化合物(d-2)として使用するポリエポキシドとしては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコール、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル、などが挙げられる。

【0056】ヒドロキシル基と反応する化合物(e-2)として使用する末端が水酸基、カルボキシル基、エステル基、イソシアナート基、カーボネート基、又は、ハロゲン原子などである化合物としては、例えば、上記(ポリ)エーテル(ポリ)オール、それらと、ジヘキサカルボン酸又はエステルとの縮合物、ジヘリオシアナートなどとの縮合物、フォスゲンなどのと縮合によるカーボネートやクロロ炭酸エステル、末端ハロゲン化合物、などが挙げられる。

【0057】ジカルボン酸ヘキサカルボン酸としては、例えば、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸の如きジカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】ジイソシアナートヘリオシアナートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート

の2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサ-2, 4(又は2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチレン)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】(ポリ)エーテル(ポリ)オールとの炭酸エステル化に用いられる化合物としては、例えば、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、フォスゲン、などが挙げられる。また、エポキシドと二酸化炭素の交互重合によってもポリカーボネート化することができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】以上、説明した製法により、本発明の高分子固体電解質形成材料に用いられる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を得ることができるが、本発明に用いる化合物の製法は、これらに限定されるものではない。

【0061】更に、本発明の高分子固体電解質形成材料には、マレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体以外の化合物であって、マレイミド基と共重合性を有する化合物を併用することができる。

【0062】そのようなマレイミド基と共重合性を有する化合物は、具体的には、種々の不飽和二重結合を有する化合物であり、例えば、分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体以外のマレイミド誘導体、(メタ)アクリロイル誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエーテル誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、不飽和ポリエステル、などが挙げられる。

【0063】分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体以外のマレイミド誘導体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、N-エチル-(2-マレイミドエチル)カーバメートの如き単官能脂肪族マレイミド類；N-シクロヘキシルマレイミドの如き脂環式単官能マレイミド類；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキ

シフェニル)マレイミド、N-2-トリフルオロメチルフェニルマレイミドの如き芳香族単官能マレイミド類；

【0064】N, N'-メチレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-トリメチレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、1, 4-ジマレイミドシクロヘキサンの如き脂環式ビスマレイミド；N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)メタン)ビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ビス(3, 5-ジエチルフェニル)メタン)ビスマレイミドの如き芳香族ビスマレイミド類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能なアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物は、大別して、(A-1)；(ポリ)エステル(メタ)アクリレート、(A-2)；ウレタン(メタ)アクリレート、(A-3)；エポキシ(メタ)アクリレート、(A-4)；(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート、(A-5)；アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート、(A-6)；芳香環を有する(メタ)アクリレート、(A-7)；脂環構造を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、特に、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリレート化合物が推奨される。

【0066】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)とは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、ウレタン(メタ)アクリレート(A-2)とは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、エポキシアクリレート(A-3)とは、1官能以上のエポキシドと(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称として、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(A-4)とは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(A-5)とは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基であり、側鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい(メタ)アクリレートの総称として、芳香環を有する(メタ)アクリレート(A-6)とは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する(メタ)アクリレートの総称として、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(A-

7)とは、主鎖又は側鎖に、構成単位に酸素原子又は窒素原子を含んでいてもよい脂環構造を有する(メタ)アクリレートの総称として、それぞれ用いる。これらの中でも特に、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリレートがイオン導電特性の点から好ましい。

【0067】(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)ペンタンジオール、(ポリ)メチルペンタンジオール、(ポリ)ヘキサジオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート；前記ジオール成分と多塩基酸と $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの(メタ)アクリレートの如き多官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】ウレタン(メタ)アクリレート(A-2)は、少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(A-2-1)とイソシアネート化合物(A-2-2)との反応によって得られる(メタ)アクリレートの総称である。

【0069】少なくとも一つの(メタ)アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物(A-2-1)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートまたはグリシジル(メタ)アクリレート-

(メタ)アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートの如き水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物、上掲の水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と $\epsilon$ -カプロラクトンとの開環反応物、などが挙げられる。

【0070】イソシアネート化合物(A-2-2)、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物と各種ポリオール(A-2-3)とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート、などが挙げられる。

【0071】ポリイソシアネートを製造するために用いるポリオール(A-2-3)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコールの如き(ポリ)アルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物等；

【0072】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化反応物である脂肪族ポ

リエステルポリオール類；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化反応物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能なエポキシ（メタ）アクリレート（A-3）は、1官能以上のエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートの総称である。エポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキシド（A-3-1）としては、例えば、（メチル）エピクロヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールS、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシル）アジベートの如き脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート（メチル）エピクロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2，2'，6，6'-テトラメチルピフェノールのエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の（ポリ）グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテル；トリメチロールアポパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオールの如き脂肪族多価アルコールの（ポリ）グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテルの如きアルキレン型エポキシド、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0075】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能な（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート（A-4）としては、例えば、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エピクロヒドリン変性ブチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-メトキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如き単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類；

【0076】ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレートの如きアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物と、（メタ）アクリル酸から誘導される多官能（メタ）アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテルを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート；

【0077】ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSの如きビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ（メタ）アクリレート；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS、などの水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド

【0074】（メチル）エピクロヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロヒドリン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2，2'，6，6'-テトラメチルピフェノールのエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の（ポリ）グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテル；トリメチロールアポパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオールの如き脂肪族多価アルコールの（ポリ）グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の（ポリ）グリシジルエーテルの如きアルキレン型エポキシド、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

変性体のジ(メタ)アクリレート; トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート; 水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート; p, p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート; 水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート; p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート;

【0078】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート; ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールモノ又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオールの如き多価アルコールの単官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート又は多官能(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能なアルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(A-5)としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートの如き炭化水素ジオールのジ(メタ)アクリレート類; トリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート又はトリ(メタ)アクリレート(以下、ジ、トリ、テトラ、などの多官能の総称として「ポリ」を用いる。)、グリセリンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ヘキサオールの如き多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート類、などが挙げられる。

【0080】次に、本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能なビニルエーテル基を有する化合物を大別すると、(B-1): 他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、(B-2): 他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、(B-3): ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル、などが挙げられるが、特に、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有するビニルエーテル化合物が推奨される。

【0081】エーテル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、1, 6-ヘキサジオールメチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)メチル

ルビニルエーテル、トリ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）モノビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）メチルビニルエーテル、ポリ（ヘキサメチレングリコール）ジビニルエーテル、などが挙げられる。

【0082】ウレタン結合を有するビニルエーテル化合物は、(f) 一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（ポリ）アルキレングリコールのモノビニルエーテルと(g) 一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物のウレタン化反応によって得ることができる。

【0083】これらのうち、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する（ポリ）アルキレングリコールのモノビニルエーテル(f) としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、などが挙げられる。

【0084】一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(g) としては、例えば、m-イソプロピル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類；プロピルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族、脂環族のイソシアネート、などが挙げられる。

【0085】ビニルエーテル基を有する化合物のうち、エステル結合を有する化合物は、(h) 一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルと(i) 一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物のエステル化反応によって得ることができる。

【0086】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(h) としては、上記のウレタン結合を有する化合物の(f) 成分として説明した材料が挙げられる。

【0087】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル

基を有する化合物(i) としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。そのような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類；オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物、などが挙げられる。更に、これらのカルボン酸のうち、一分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物と上記のウレタン結合を有する化合物の(g) 成分として挙げたイソシアネートのアダクト体として用いた各種アルコール類との反応によって得られるカルボン酸を用いることもできる。

【0088】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能なその他のマレイミド基と共重合可能な化合物としては(メタ)アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルフォリンの如き単官能(メタ)アクリルアミド類、メチレンビス(メタ)アクリルアミドの如き多官能(メタ)アクリルアミド類、などが挙げられる。

【0089】カルボン酸ビニル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニルなどが挙げられる。また、スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、ジビニルスチレン、などが挙げられる。

【0090】不飽和ポリエステルとしては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレートの如きマレイン酸エステル類、ジメチルフマレート、ジエチルフマレートの如きフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸の如き多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物、などが挙げられる。

【0091】上記のマレイミド基と共重合可能な化合物の中で、特に、(ポリ)アルキレングリコール鎖を有する(メタ)アクリレート及び/又は(ポリ)アルキレングリコール鎖を有するビニルエーテルがイオン導電特性の点から推奨される。

【0092】本発明の高分子固体電解質形成材料に併用可能な硬化性化合物は、上記した化合物に限定されるも

のではなく、マレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体のマレイミド基と共重合性を有する化合物であれば、その1種類又は複数種の化合物を、特に制限なく、併用することができる。

【0093】本発明のマレイミド基を有する(ポリ)アルキレングリコール誘導体、特に好ましくは、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する高分子固体電解質形成材料に、マレイミド基と共重合性を有する化合物を併用する場合、併用割合には特に制限はないが、硬化速度の点から、マレイミド基を有する化合物の割合は当該電解質形成材料の重合成分中、10重量%以上が好ましく、特に、20重量%以上が推奨される。

【0094】また、イオン導電特性の観点から、(ポリ)アルキレングリコール誘導体の含有量は、全重合成分中、20重量%以上であることが好ましく、特に50重量%以上であることが推奨される。

【0095】一方、電解質や電極と反応しないマレイミド基と共重合性を有するモノマーやオリゴマーを高分子固体電解質のマトリックスを形成するために用いることもできるが、これらの併用量が多すぎるとイオン導電性が低下することから、全重合成分中50重量%以下が好ましく、特に、20重量%以下が推奨される。

【0096】更に、単官能重合性(ポリ)アルキレングリコール誘導体と多官能重合性(ポリ)アルキレングリコール誘導体を併用することは、イオン導電性を向上させる点から好ましい。高分子固体電解質が十分な剛性と負極と正極の分離を完全ならしめるために、単官能重合性(ポリ)アルキレングリコール誘導体の併用割合は、全重合成分中、5～50重量%の範囲であることが好ましい。3官能以上の多官能重合性(ポリ)アルキレングリコール誘導体は3次元マトリックスの形成に有用であるが、同様の観点から、2～30重量%の範囲であることが推奨される。

【0097】本発明の高分子固体電解質形成材料に用いられる電解質は、通常の電解質として用いられるものであれば、特に制限はなく使用でき、例えば、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、などが挙げられる。

【0098】リチウムイオン電池やリチウム金属電池用に本発明の高分子固体電解質形成材料を用いる場合、リチウムイオンを含有する塩が好ましい。リチウムイオンを含有する塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、などが挙げられる。

【0099】電気二重層コンデンサー、エレクトロクロミック素子、太陽電池などに本発明の高分子固体電解質形成材料を用いる場合、電荷でキャリアーとしたイオンを含んでいれば良く、上記のリチウム塩に加えて、Na

$\text{ClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NB F}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 、 $\text{AgClO}_4$ 、などが挙げられる。

【0100】本発明の高分子固体電解質に溶媒を使用し、ゲル状高分子固体電解質を形成する場合、通常、ゲル状高分子固体電解質に用いられる溶媒であれば特に制限なく使用できる。そのような溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの如きカーボネート系溶媒； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリン-2-オンの如きラクトン系溶媒；メチラール、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、アルコキシポリアルキレングリコール、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランの如きエーテル系溶媒、などが挙げられる。

【0101】電解質は、電解質の高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物あるいは用いる溶媒への溶解度の限界を超えない範囲で使用できる。溶解度は高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物と使用する溶媒により様々であり、一概に規定できないが、通常、電解質の溶解度限界量がイオン電導度を最大にするために使用される。一般に、高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物又は溶媒に対し、0.1～70重量%の範囲が好ましく、1～60重量%の範囲が特に好ましい。

【0102】溶媒を含有しない高分子固体電解質として用いる場合は、上記非水溶媒のうち、低沸点の溶媒に電解質及び高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物を溶解させ、この溶液を一方の電極あるいは剥離性のある高分子フィルム状にキャストし、溶媒を減圧下留去した後、活性エネルギー線を照射して本発明の高分子固体電解質を得ることができる。この場合、溶媒を留去した後、電解質が析出しない範囲の濃度に調整する必要がある。また、溶媒を用いず、高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物に電解質を溶解させて用いることもできる。

【0103】また、ゲル状高分子固体電解質として使用する場合、電解質溶液の添加量が多い方がイオン電導度が向上するが、多すぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する傾向にあるので好ましくない。電解質溶液の添加量は、高分子固体電解質形成材料を構成する重合性化合物の1.2重量倍以下が好ましく、8倍量以下が特に好ましい。

【0104】本発明の高分子固体電解質形成材料を、電気二重層コンデンサーやリチウム電池として用いる場合には、負極活物質として、アルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料の如きアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位の電極；リチウム金属、リチウム



アルミニウム合金、リチウム鉛合金、リチウムアンチモン合金、炭素材料；天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60などのフラーレン、などが用いられる。

【0105】本発明の高分子固体電解質形成材料を、電気二重層コンデンサーやリチウム電池として用いる場合には、正極活物質として、金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子、炭素材料の如き高酸化還元電位の電極物質；酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム、などが用いられる。

【0106】また、導電性高分子も正及び／又は負極活物質として使用することができる。そのような目的で使用できる導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチオフェンとその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリアセン、などが挙げられる。

【0107】本発明の高分子固体電解質形成材料を、エレクトロクロミックディスプレイに用いる場合、一方の電極活物質として、タングステンオキシド、メチルピオローゲン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体などを用いることができる。

【0108】本発明の高分子固体電解質形成材料を、湿式太陽電池として用いる場合には、一方の電極活物質として、シリコン、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化カドミウムなどの無機半導体、メチルピオローゲン、ルテニウムビビリジル錯体、ポルフィリンやフタロシアニンなどの有機色素で色素増感されたこれらの無機半導体、ペリレン及びその誘導体、ポルフィリン及びその誘導体、フタロシアニン及びその誘導体などの有機色素を含有する薄膜、上掲の導電性高分子、などが用いられる。

【0109】本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて、これらのデバイスを構築する方法としては、例えば、(1)正極活物質上に本発明の高分子固体電解質形成材料を塗布した後、活性エネルギー線を照射して硬化した後、負極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(2)負極活物質上に本発明の高分子固体電解質形成材料を塗布した後、活性エネルギー線を照射して硬化した後、正極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(3)不織布、ポリエチレンメッシュなどに本発明の高分子固体電解質形成材料を含浸させ、活性エネルギー線を照射して硬化した後、正及び負極活物質層を積層してデバイスを構築する方法、(4)正、負極活物質層を一定の間隔をあけて向かい合わせ、その間に本発明の高分子固体電解質形成材料を注入する。ついで、正又は負極活物質層を透過して活性エネルギー線を照射して本発明の高分子固体電解質形成材料を硬化させ、デバイスを構築する方法、(5)剥離性フィルム上にキャストし、ついで

で活性エネルギー線を照射して本発明の高分子固体電解質形成材料を硬化させた後、正及び負極活物質層で挟持してデバイスを構築する方法、などが挙げられる。

【0110】高分子固体電解質形成材料を塗布する方法としては、ドクターブレード法、スピコート法、含浸法、注入法、キャスト法など、公知慣用の手法を用いることができる。

【0111】本発明の高分子固体電解質形成材料は、200～400nmに固有の分光感度を有しており、光重合開始剤不在下に、波長180～500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができ、とりわけ、254nm、308nm、313nm、365nmの波長の光が、本発明の高分子固体電解質形成材料の硬化に有効である。また、本発明の高分子固体電解質形成材料は、紫外線以外のエネルギー線の照射によって、あるいは熱によっても硬化させることができる。さらに、本発明の高分子固体電解質形成材料は、空気中及び／又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。

【0112】波長180～500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀－キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光が挙げられる。

【0113】本発明の高分子固体電解質形成材料は、光重合開始剤不在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0114】分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0115】一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンズイル



安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(4-メチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系; 2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系; ミヒラケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系; 10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

【0116】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、高分子固体電解質形成材料中の重合成分に対し、0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。特に、本発明の目的からは、使用量は少ない方が良く、0.01~5重量%が推奨される。

【0117】また、本発明の高分子固体電解質形成材料は、紫外線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することもできる。

【0118】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルの如きアミン類が挙げられる。

【0119】光増感剤を使用する場合の配合量は、高分子固体電解質形成材料中0.01~10.00重量%の範囲が好ましい。

【0120】さらに、本発明の高分子固体電解質形成材料には、用途に応じて、種々の非反応性化合物などを適宜併用することもできる。

【0121】次に、本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて構成したデバイスの一例としてリチウムイオン二次電池について説明する。図1に示した概略断面図は、薄型リチウム二次電池の一例であり、2の本発明の高分子固体電解質形成材料を紫外線照射により硬化させ、正極活物質1及び負極活物質3で挟持した構造である。正及び負極活物質は集電体4上に形成されており、スペーサー5により電解質膜厚0.1mmに調整されており、絶縁性樹脂封止剤6により封止されている。このようにして構築されたリチウムイオン二次電池は更に絶縁性樹脂封止剤7によって封止されている。8はリード線である。本例は本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて構築した全固体デバイスの一例であり、これによ

って本発明の応用範囲が限定されるものではない。

【0122】本発明の高分子固体電解質形成材料は、光重合の際に、光重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。従って、本発明の高分子固体電解質形成材料を使用することにより、従来の光重合開始剤が原因で発生していたデバイス特性の劣化を防止することができ、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイ、湿式太陽電池などの電気化学的デバイスなどの用途に有用である。

【0123】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の例において、「%」は、特に断りがない限り、「重量%」を表わすものとする。

【0124】(実施例1) 活性エネルギー線硬化性化合物として、ポリエチレングリコール(平均分子量400)ビスマレイミドアセテート(略称: MIAPEG400)を使用し、これに、0.5モル/L濃度のLiPF<sub>6</sub>/エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート(50/50容量比)溶液を同重量加えて均一溶液とした後、ポリエチレンテレフタレート製のフィルム(以下、PETフィルムという。)上に膜厚100μmとなるように塗布した。

【0125】この組成物に120W/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯から900J/m<sup>2</sup>の紫外線を照射することによって、厚さ約50μmのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

【0126】(実施例2) 実施例1において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール(平均分子量250)ビスマレイミドアセテート(略称: MIAPTMG250)を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50μmのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

【0127】(実施例3) 実施例1において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール(平均分子量650)ビスマレイミドアセテート(略称: MIAPTMG650)を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50μmのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

【0128】(実施例4) 実施例1において、MIAPEG400に代えて、MIAPEG400とポリエチレングリコール(平均分子量400)ジアクリレート(略称: PEG400DA)の重量比1/1の混合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、厚さ約50μmのゲル状高分子固体電解質からなる透明な自立フィルムを得た。

【0129】(比較例1) 実施例1において、MIAPEG400に代えて、PEG400DAを用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布した後、紫外線を照射

したが、重合が起こらず、自立フィルムは得られなかった。

【0130】実施例1～4と比較例1から、本発明の高分子固体電解質形成材料を用いた場合には、ゲル状高分子固体電解質が得られ、本発明の材料が優れていることは明らかである。

【0131】(実施例5) 厚さ0.1  $\mu\text{m}$  のインジウムチンオキサイド (ITO) からなる蒸着膜を有するガラス基板を電極とし、0.14mmのスペーサーを介してセルを製作した。光重合性化合物として、ポリエチレングリコール (平均分子量400) ビスマレイミドアセテート (略称: MIAPEG400) を使用し、これに、0.5mol/L濃度の  $\text{LiPF}_6$  /エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート (50/50容量比) 溶液を、同重量の溶解した溶液を調整して、上記セルに注入した。

【0132】120W/cmの高圧水銀燈を用いて照射量  $24000\text{ J/m}^2$  の紫外線をITO付ガラスを通じて照射して光重合性化合物を硬化させた後、乾燥アルゴンを封入したグローブボックス中にセルを置き、25℃においてインピーダンス法により100mVを印加して、周波数が1KHz時の導電率を測定した。ITO電極の抵抗値を補正した高分子固体電解質の周波数が1KHz時の導電率を表1に示した。

【0133】(実施例6) 実施例5において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール (平均分子量250) ビスマレイミドアセテート (略称: MIAPTMG250) を用いた以外は、実施例5と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

【0134】(実施例7) 実施例5において、MIAPEG400に代えて、ポリテトラメチレングリコール (平均分子量650) ビスマレイミドアセテート (略称: MIAPTMG650) を用いた以外は、実施例5と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

【0135】(実施例8) 実施例5において、MIAPEG400に代えて、MIAPTMG250とポリエチ

レングリコール (平均分子量400) ジアクリレート (略称: PEG400DA) の重量比1/1の混合物を用いた以外は、実施例5と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

【0136】(比較例2) 実施例5において、MIAPEG400に代えて、「イルガキュア184」(光開始剤) を2重量%含有するPEG400DAを用いた以外は、実施例5と同様にして、高分子固体電解質の導電率を測定し、その結果を表1に示した。

【0137】

【表1】

|      | 光重合性化合物                   | 導電率 (S/cm)           |
|------|---------------------------|----------------------|
| 実施例5 | MIAPEG400                 | $1.6 \times 10^{-4}$ |
| 実施例6 | MIAPTMG250                | $8.2 \times 10^{-4}$ |
| 実施例7 | MIAPTMG650                | $1.3 \times 10^{-4}$ |
| 実施例8 | MIAPTMG250<br>/PEG400DA   | $7.6 \times 10^{-4}$ |
| 比較例2 | PEG400DA<br>(イルガキュア184使用) | $2.2 \times 10^{-4}$ |

【0138】表1に示した結果から、本発明の高分子固体電解質形成材料を紫外線重合して得たゲル状固体電解質の導電率は、汎用の光重合開始剤を用い、ポリエチレングリコール (平均分子量400) ジアクリレートを重合成分として作製した固体電解質の導電率より高い値であることが明らかである。

【0139】(実施例9～12、比較例3) 充放電サイクルの繰り返し時の電解質の変化を測定する代わりとして、交流印加時の導電率の変化を観測した。

【0140】実施例5～8及び比較例2と同様にして得たセルに乾燥アルゴンを封入した25℃に保持したグローブボックス中に置き、100mV、1KHzを印加し、24時間後の導電率を測定し、その結果を表2にまとめて示した。

【0141】

【表2】

|      | 光重合性化合物                   | 導電率 (S/cm)           |                      |
|------|---------------------------|----------------------|----------------------|
|      |                           | 測定開始時                | 24時間後                |
| 実施例5 | MIAPEG400                 | $1.6 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ |
| 実施例6 | MIAPTMG250                | $8.2 \times 10^{-4}$ | $8.1 \times 10^{-4}$ |
| 実施例7 | MIAPTMG650                | $1.3 \times 10^{-4}$ | $1.1 \times 10^{-4}$ |
| 実施例8 | MIAPTMG250<br>/PEG400DA   | $7.6 \times 10^{-4}$ | $7.3 \times 10^{-4}$ |
| 比較例2 | PEG400DA<br>(イルガキュア184使用) | $2.2 \times 10^{-4}$ | $3.5 \times 10^{-4}$ |

【0142】表2に示した結果から、本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて形成したセルの導電率は測定開始時と24時間後においてもほとんど変化しないのに対し、汎用の光開始剤を使用して形成した比較例3のセルの導電率はほぼ1/10に低下していることが明らかである。

【0143】従って、本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて形成したリチウムイオン二次電池は、充放電サイクルの繰り返し時の導電特性の安定性に優れるので、充放電容量の低下も無いと考えられる。

【0144】また、同様に、本発明の高分子固体電解質形成材料を用いて他の電気化学素子を形成した場合にも、安定性に優れると考えられる。

【0145】

【発明の効果】光重合開始剤を使用していないので、充

放電を繰り返すことによっても高分子固体電解質の充放電容量が低下することが少ない。

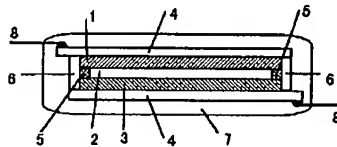
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子固体電解質形成材料を用いたリチウムイオン二次電池の概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 高分子固体電解質
- 3 負極
- 4 集電体
- 5 スパース
- 6 絶縁性樹脂封止剤
- 7 絶縁性樹脂封止剤
- 8 リード線

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

コード (参考)

C 08 F 290/06  
C 08 G 65/329  
C 08 L 71/00  
H 01 B 1/06  
H 01 G 9/035  
9/00  
H 01 L 31/04  
H 01 M 6/18  
6/22  
14/00

C 08 F 290/06  
C 08 G 65/329  
C 08 L 71/00  
H 01 B 1/06  
H 01 M 6/18  
6/22  
14/00  
H 01 G 9/02  
9/24  
H 01 L 31/04

5 F 051  
5 G 301  
5 H 024  
A 5 H 029  
E 5 H 032  
C  
P  
3 1 1  
A  
Z

Fターム(参考) 4J002 BH021 DD036 DD086 DE196  
DH006 DK006 ED017 EL067  
EL087 EL107 EV256 FD206  
FD207 GQ00  
4J005 AA04 BD02 BD03 BD05  
4J011 PA06 PA09 PA10 PA14 PA26  
PA30 PA35 PB40 QA03 QA06  
QA08 QA09 QA13 QA17 QA19  
QA23 QA24 QA39 QB05 QB12  
QB14 QB15 QB20 QB22 QB24  
UA01 UA06 WA10  
4J027 AA03 AB02 AB03 AB06 AB07  
AB15 AB16 AB18 AB19 AB23  
AB25 AB26 AB28 AB32 AC02  
AC03 AC04 AC06 AC07 AC09  
AE01 AE02 AE03 AE04 AE05  
AE07 AG03 AG04 AG05 AG09  
AG12 AG13 AG14 AG15 AG23  
AG24 AG27 BA04 BA05 BA07  
BA09 BA14 BA18 BA20 BA21  
BA26 BA28 CC04 CC05 CD00  
4J100 AE09Q AE76Q AL08Q AL34Q  
AL62Q AL63Q AL66Q AL67Q  
AM45Q AM47Q AM48Q AM49Q  
AM55P AM55Q BA02P BA02Q  
BA03Q BA04Q BA05Q BA08P  
BA08Q BA15P BA21Q BA22P  
BA34P BA39Q BB01Q BC04P  
BC04Q BC28Q BC43P BC43Q  
BC44P BC45P BC45Q BC60Q  
CA01 CA04 CA05 FA03 JA43  
5F051 AA14 BA11 CB30  
5G301 CA16 CA30 CD01 CE01  
5H024 AA12 CC04 EE02 EE05 EE09  
FF14 FF15 FF18 FF19 FF23  
FF31 GG01 HH01  
5H029 AJ02 AJ05 AJ14 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12  
CJ11 EJ12 HJ02  
5H032 AA06 AS01 AS06 AS17 AS19  
BB07 BB10 CC17 EE02 EE04  
HH00